

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 4 月 12 日 (12.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/25193 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 317/22, 317/32, 317/46, 323/20, 323/29, 323/51, 317/24, 323/22, C09B 67/20, B41M 5/30

[JP/JP]. 川上 匡 (KAWAKAMI, Tadashi) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06892

(22) 国際出願日: 2000 年 10 月 4 日 (04.10.2000)

(74) 代理人: 東海裕作, 外(TOKAI, Yusaku et al.); 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AU, BR, CN, JP, KR, US.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) 優先権データ:  
特願平11/282577 1999 年 10 月 4 日 (04.10.1999) JP  
特願2000/37488 2000 年 2 月 16 日 (16.02.2000) JP

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

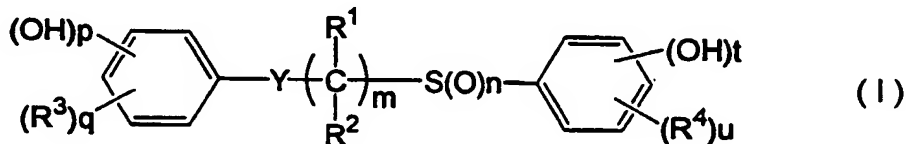
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 肥高友也 (HIDAKA, Tomoya) [JP/JP]. 佐藤真一 (SATO, Shinichi)

(54) Title: PHENOLIC COMPOUNDS AND RECORDING MATERIALS CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: フェノール性化合物及びそれを用いた記録材料



(57) Abstract: Phenolic compounds of general formula (1); and recording materials characterized by containing one of them and exhibiting high light stability wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each hydrogen or C<sub>1-6</sub> alkyl; m is an integer of 1 to 6; n is an integer of 0 to 2; p and t are each an integer of 0 to 3 with the proviso that not both are simultaneously 0; R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are each nitro, carboxyl, halogeno, C<sub>1-6</sub> alkyl, or the like; q and u are each an integer of 0 to 2 with the proviso that when q or u is 2, R<sup>3</sup>s or R<sup>4</sup>s may be different from each other; and Y is CO or NR<sup>5</sup>CO (wherein R<sup>5</sup> is hydrogen or the like), with the provisos that when Y is CO, p is 1 and that when p is 0 and Y is NR<sup>5</sup>CO, n is not 0.

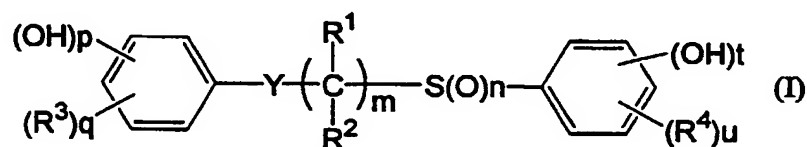
[続葉有]

WO 01/25193 A1



(57) 要約:

本発明は、一般式 (I)



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、水素原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキル基を表し、

$m$ は $1 \sim 6$ の整数を表し、

$n$ は $0 \sim 2$ の整数を表し、

$p$ 、 $t$ は $0 \sim 3$ の整数を表し、同時に $0$ になることはない。

$\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、ニトロ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキル基等を表わし、

$q$ 、 $u$ は $0 \sim 2$ の整数を表わし、

$q$ 、 $u$ が $2$ のとき、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、それぞれ相異なっているとしてもよく、

$\text{Y}$ は $\text{CO}$ または $\text{NR}^5\text{CO}$ を表し、

$\text{R}^5$ は水素原子等を表す。

ただし、 $\text{Y}$ が $\text{CO}$ のときは、 $p$ は $1$ であり、

また、 $p$ が $0$ で $\text{Y}$ が $\text{NR}^5\text{CO}$ のときは、 $n$ は $0$ でない。]で表わされるフェノール性化合物、およびそれらのうち一種を含有することを特徴とする記録材料である。この記録材料は高い光安定性を有する。

## 明 細 書

## フェノール性化合物及びそれを用いた記録材料

## 技術分野：

本発明は新規なフェノール性化合物、およびそれを含有した画像の保存安定性に優れた記録材料に関する。

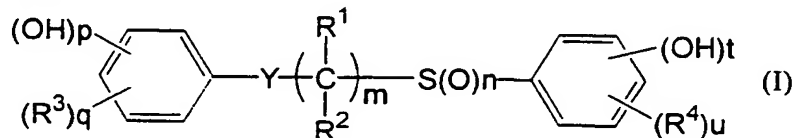
## 背景技術：

発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録できることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙又は数枚を同時に複写する帳票のための感圧複写紙等に広く使用されている。これらの記録材料としては、速やかに発色し、未発色部分（以下「地肌」という）の白度が保持され、又発色した画像の堅牢性の高いものが要望されているが、長期保存安定性の面から、特に画像の耐光性に優れた記録材料が求められている。そのために、発色性染料、顕色剤、保存安定剤等の開発努力がなされているが、発色の感度、地肌並びに画像の保存性などのバランスが良く、十分に満足できるものは未だ見出されていない。

また、本願発明に関連する化合物として特開平 2-204091 号公報、特開平 1-72891 号公報、および特開平 4-217657 号公報にフェノール性化合物が顕色剤として開示されているが、更に地肌及び画像の保存性について高い効果を示す優れた記録材料を提供する技術が求められている。また、本願発明に係る化合物に類似する化合物が特開昭 62-10502、特開昭 61-27955 に記載されているが、これらの用途は農薬であり、顕色剤として必須である水酸基を有していない。

## 発明の開示：

本発明は一般式（I）



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、水素原子、 $C1 \sim C6$ アルキル基を表し、

$m$ は1～6の整数を表し、

$n$ は0～2の整数を表し、

$p$ 、 $t$ は0～3の整数を表し、同時に0になることはない。

$R^3$ 、 $R^4$ は、ニトロ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、 $C1 \sim C6$ アルキル基、 $C1 \sim C6$ アルコキシ基、 $C1 \sim C6$ アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、フェニルスルファモイル基、 $C1 \sim C6$ アルキルスルファモイル基、ジ $C1 \sim C6$ アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、フェニルカルバモイル基、 $C1 \sim C6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C1 \sim C6$ アルキルカルバモイル基を表し、

$q$ 、 $u$ は0～2の整数を表し、

$q$ 、 $u$ が2のとき、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ相異なってもよく、

$Y$ は $CO$ または $NR^5CO$ を表し、

$R^5$ は水素原子、 $C1 \sim C6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表す。

ただし、 $Y$ が $CO$ のときは、 $p$ は1であり、

また、 $p$ が0で $Y$ が $NR^5CO$ のときは、 $n$ は0でない。] で表わされるフェノール性化合物およびそれらの化合物のうち少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料である。

ここで一般式 (I) において、

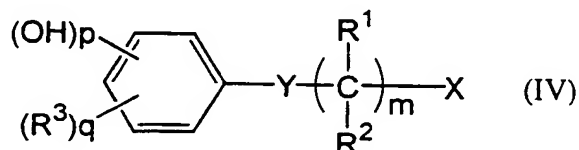
$R^1$ 、 $R^2$ としては水素原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C1 \sim C6$ アルキル基、

$R^3$ 、 $R^4$ としては、ニトロ基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、フェニルスルファモイル基、フェニルカルバモイル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C1 \sim C6$ アル

キル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のC1～C6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基等のC1～C6アルコキシカルボニル基；メチルスルファモイル、エチルスルファモイル、プロピルスルファモイル基等のC1～C6アルキルスルファモイル基；ジメチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、メチルエチルスルファモイル基等のジC1～C6アルキルスルファモイル基；メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基等のC1～C6アルキルスルカルバモイル基；ジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、メチルエチルカルバモイル基等のジC1～C6アルキルカルバモイル基を挙げることができ、

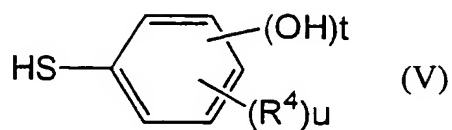
R<sup>5</sup>としては、水素原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等のC1～C6アルキル基；置換されていてもよいフェニル基；置換されていてもよいベンジル基を挙げることができ、該置換基としては、水素原子、水酸基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等のC1～C6アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のC1～C6のアルコキシ基を挙げることができる。

本発明で使用する一般式（I）で表わされる化合物のうちS(O)<sub>n</sub>がSの化合物は、一般式（VI）



〔式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、Y、m、p、qは前記と同じ意味を表し、Xは塩素原子、

臭素原子等のハロゲン原子を表す] で表わされる化合物と、  
一般式 (V)

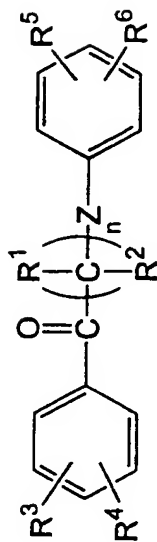


[式中、R<sup>4</sup>、t、uは前記と同じ意味を表す] で表わされる化合物とをメタノール等の有機溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。

S(O)<sub>n</sub>が、SO、SO<sub>2</sub>の化合物は、上記方法で得られた化合物を、適した溶媒中で、過酸化水素水またはm-クロロ過安息香酸等の酸化剤で酸化することにより得られる。

このようにして合成することができる化合物を第1表、及び第2表に示した。

第1表



化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点(°C)
I-1	2-OH	H	H	H	1	S	H	H	
I-2	2-OH	H	H	H	1	SO	H	H	
I-3	2-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	H	H	
I-4	2-OH	H	H	H	1	S	4-OH	H	139-141
I-5	2-OH	H	H	H	1	SO	4-OH	H	166-167
I-6	2-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	143-146
I-7	2-OH	H	H	H	2	S	4-OH	H	
I-8	2-OH	H	H	H	2	SO	4-OH	H	
I-9	2-OH	H	H	H	2	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-10	2-OH	H	H	H	3	S	4-OH	H	
I-11	2-OH	H	H	H	3	SO	4-OH	H	
I-12	2-OH	H	H	H	3	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-13	2-OH	H	H	H	4	S	4-OH	H	
I-14	2-OH	H	H	H	4	SO	4-OH	H	
I-15	2-OH	H	H	H	4	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-16	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	H	H	1	S	4-OH	H	
I-17	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-18	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-19	2-OH	5-Cl	H	H	1	S	4-OH	H	

第1表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点(°C)
I-20	2-OH	5-Cl	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-21	2-OH	5-Cl	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-22	2-OH	5-Br	H	H	1	S	4-OH	H	
I-23	2-OH	5-Br	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-24	2-OH	5-Br	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-25	2-OH	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	1	S	4-OH	H	
I-26	2-OH	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-27	2-OH	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-28	2-OH	5-OCH <sub>3</sub>	H	H	1	S	4-OH	H	
I-29	2-OH	5-OCH <sub>3</sub>	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-30	2-OH	5-OCH <sub>3</sub>	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-31	2-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	1	S	4-OH	H	
I-32	2-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	1	SO	4-OH	H	
I-33	2-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-34	2-OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	S	4-OH	H	
I-35	2-OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	SO	4-OH	H	
I-36	2-OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-37	2-OH	H	H	H	1	S	2-OH	4-OH	
I-38	2-OH	H	H	H	1	SO	2-OH	4-OH	
I-39	2-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	4-OH	
I-40	2-OH	H	H	H	1	S	2-OH	5-OH	
I-41	2-OH	H	H	H	1	SO	2-OH	5-OH	
I-42	2-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	5-OH	



第1表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点(°C)
I-43	2-OH	H	H	H	1	S	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	
I-44	2-OH	H	H	H	1	SO	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	
I-45	2-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	
I-46	2-OH	H	H	H	1	S	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-47	2-OH	H	H	H	1	SO	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-48	2-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-49	2-OH	H	H	H	1	S	3-Cl	4-OH	
I-50	2-OH	H	H	H	1	SO	3-Cl	4-OH	
I-51	2-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	3-Cl	4-OH	
I-52	2-OH	H	H	H	1	S	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-53	2-OH	H	H	H	1	SO	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-54	2-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-55	3-OH	H	H	H	1	S	H	H	
I-56	3-OH	H	H	H	1	SO	H	H	
I-57	3-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	H	H	
I-58	3-OH	H	H	H	1	S	4-OH	H	156-159
I-59	3-OH	H	H	H	1	SO	4-OH	H	155-157
I-60	3-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	189-192
I-61	3-OH	H	H	H	2	S	4-OH	H	
I-62	3-OH	H	H	H	2	SO	4-OH	H	
I-63	3-OH	H	H	H	2	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-64	3-OH	H	H	H	3	S	4-OH	H	
I-65	3-OH	H	H	H	3	SO	4-OH	H	
I-66	3-OH	H	H	H	3	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	

第1表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点(°C)
I-67	3-OH	H	H	H	4	S	4-OH	H	
I-68	3-OH	H	H	H	4	SO	4-OH	H	
I-69	3-OH	H	H	H	4	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-70	3-OH	5-CH <sub>3</sub>	H	H	1	S	4-OH	H	
I-71	3-OH	5-CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-72	3-OH	5-CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-73	3-OH	5-Cl	H	H	1	S	4-OH	H	
I-74	3-OH	5-Cl	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-75	3-OH	5-Cl	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-76	3-OH	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	1	S	4-OH	H	
I-77	3-OH	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-78	3-OH	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-79	3-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	1	S	4-OH	H	
I-80	3-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	1	SO	4-OH	H	
I-81	3-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-82	3-OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	S	4-OH	H	
I-83	3-OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	SO	4-OH	H	
I-84	3-OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-85	3-OH	H	H	H	1	S	2-OH	4-OH	
I-86	3-OH	H	H	H	1	SO	2-OH	4-OH	
I-87	3-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	4-OH	
I-88	3-OH	H	H	H	1	S	2-OH	5-OH	
I-89	3-OH	H	H	H	1	SO	2-OH	5-OH	

第1表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点(°C)
I-90	3-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	5-OH	
I-91	3-OH	H	H	H	1	S	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	
I-92	3-OH	H	H	H	1	SO	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	
I-93	3-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	
I-94	3-OH	H	H	H	1	S	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-95	3-OH	H	H	H	1	SO	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-96	3-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-97	3-OH	H	H	H	1	S	3-Cl	4-OH	
I-98	3-OH	H	H	H	1	SO	3-Cl	4-OH	
I-99	3-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	3-Cl	4-OH	
I-100	3-OH	H	H	H	1	S	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-101	3-OH	H	H	H	1	SO	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-102	3-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-103	4-OH	H	H	H	1	S	H	H	168-171
I-104	4-OH	H	H	H	1	SO	H	H	
I-105	4-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	H	H	154-156
I-106	4-OH	H	H	H	1	S	4-OH	H	194-197
I-107	4-OH	H	H	H	1	SO	4-OH	H	167-169
I-108	4-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	212-214
I-109	4-OH	H	H	H	2	S	4-OH	H	
I-110	4-OH	H	H	H	2	SO	4-OH	H	
I-111	4-OH	H	H	H	2	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-112	4-OH	H	H	H	3	S	4-OH	H	
I-113	4-OH	H	H	H	3	SO	4-OH	H	

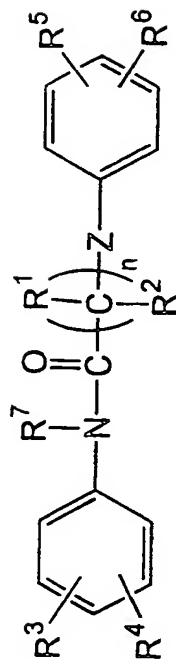
第1表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点(°C)
I-114	4-OH	H	H	H	3	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-115	4-OH	H	H	H	4	S	4-OH	H	
I-116	4-OH	H	H	H	4	SO	4-OH	H	
I-117	4-OH	H	H	H	4	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-118	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	H	H	1	S	4-OH	H	94-96
I-119	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-120	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	187-189
I-121	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	H	H	1	S	4-OH	H	
I-122	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-123	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-124	3-Cl	4-OH	H	H	1	S	4-OH	H	
I-125	3-Cl	4-OH	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-126	3-Cl	4-OH	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-127	3-Br	4-OH	H	H	1	S	4-OH	H	
I-128	3-Br	4-OH	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-129	3-Br	4-OH	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-130	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	H	H	1	S	4-OH	H	
I-131	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	H	H	1	SO	4-OH	H	
I-132	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-133	4-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	1	S	4-OH	H	
I-134	4-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	1	SO	4-OH	H	
I-135	4-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-136	4-OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	S	4-OH	H	

第1表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点(°C)
I-137	4-OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	SO	4-OH	H	
I-138	4-OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
I-139	4-OH	H	H	H	1	S	2-OH	4-OH	178-180
I-140	4-OH	H	H	H	1	SO	2-OH	4-OH	
I-141	4-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	4-OH	224-226
I-142	4-OH	H	H	H	1	S	2-OH	5-OH	
I-143	4-OH	H	H	H	1	SO	2-OH	5-OH	
I-144	4-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	5-OH	
I-145	4-OH	H	H	H	1	S	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	145-147
I-146	4-OH	H	H	H	1	SO	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	
I-147	4-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	180-183
I-148	4-OH	H	H	H	1	S	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-149	4-OH	H	H	H	1	SO	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-150	4-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-151	4-OH	H	H	H	1	S	3-Cl	4-OH	
I-152	4-OH	H	H	H	1	SO	3-Cl	4-OH	
I-153	4-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	3-Cl	4-OH	
I-154	4-OH	H	H	H	1	S	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	150-152
I-155	4-OH	H	H	H	1	SO	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
I-156	4-OH	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	207-209
I-157	4-NO <sub>2</sub>	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	184-186
I-158	4-OH	2-OH	H	H	1	S	4-OH	H	122-125

第2表



化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点
II-1	H	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	208-210
II-2	H	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	188-189
II-3	H	H	H	H	H	2	SO	4-OH	H	
II-4	H	H	H	H	H	2	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	191-193
II-5	H	H	H	H	H	1	SO	2-OH	4-OH	
II-6	H	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	4-OH	222-224
II-7	H	H	H	H	H	1	SO	2-OH	5-OH	
II-8	H	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-OH	5-OH	
II-9	H	H	H	H	H	1	SO	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
II-10	H	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
II-11	H	H	H	H	H	1	SO	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	
II-12	H	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub>	4-OH	

第2表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点
II-13	H	H	H	H	H	1	SO	2-CH <sub>3</sub>	5-OH	
II-14	H	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-OH	
II-15	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO	4-OH	H	138-139
II-16	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	194-196
II-17	2-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-18	2-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-19	3-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-20	3-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-21	4-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-22	4-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-23	4-Cl	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	203-204
II-24	4-Cl	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-25	4-Br	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	212-213
II-26	4-Br	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-27	2-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-28	2-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	158-161
II-29	3-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-30	3-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	178-180
II-31	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-32	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	185-188

第2表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点
II-33	2-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-34	2-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-35	3-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-36	3-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-37	4-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-38	4-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	232-235
II-39	3-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-40	3-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-41	4-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-42	4-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	203-205
II-43	2-CO <sub>2</sub> H	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-44	2-CO <sub>2</sub> H	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-45	3-CO <sub>2</sub> H	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-46	3-CO <sub>2</sub> H	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-47	4-CO <sub>2</sub> H	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-48	4-CO <sub>2</sub> H	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	285-286
II-49	3-CONHCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-50	3-CONHCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-51	4-CONHPh	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-52	4-CONHPh	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	



第2表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点
II-53	3-CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-54	3-CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-55	2-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-56	2-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-57	3-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-58	3-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-59	4-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-60	4-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	285-287
II-61	4-SO <sub>2</sub> NHPh	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-62	4-SO <sub>2</sub> NHPh	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-63	H	H	Ph	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-64	H	H	Ph	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	265-269
II-65	2-OH	H	H	H	H	1	S	4-OH	H	176-179
II-66	2-OH	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-67	2-OH	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	190-192
II-68	2-OH	4-CH <sub>3</sub>	H	H	H	1	S	4-OH	H	
II-69	2-OH	4-CH <sub>3</sub>	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-70	2-OH	4-CH <sub>3</sub>	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-71	2-OH	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	1	S	4-OH	H	
II-72	2-OH	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	1	SO	4-OH	H	

第2表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点
II-73	2-OH	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-74	2-OH	H	H	H	H	1	S	H	H	141-142
II-75	2-OH	H	H	H	H	1	SO	H	H	
II-76	2-OH	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	H	H	
II-77	2-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	S	4-OH	H	
II-78	2-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-79	2-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-80	2-OH	H	Ph	H	H	1	S	4-OH	H	
II-81	2-OH	H	Ph	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-82	2-OH	H	Ph	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-83	3-OH	H	H	H	H	1	S	4-OH	H	171-173
II-84	3-OH	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	202-204
II-85	3-OH	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	254-256
II-86	3-OH	4-CH <sub>3</sub>	H	H	H	1	S	4-OH	H	181-182
II-87	3-OH	4-CH <sub>3</sub>	H	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-88	3-OH	4-CH <sub>3</sub>	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	200-203
II-89	3-OH	H	H	H	H	1	S	H	H	
II-90	3-OH	H	H	H	H	1	SO	H	H	
II-91	3-OH	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	H	H	
II-92	3-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	S	4-OH	H	

第2表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点
II-93	3-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-94	3-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-95	3-OH	H	Ph	H	H	1	S	4-OH	H	158-159
II-96	3-OH	H	Ph	H	H	1	SO	4-OH	H	191-192
II-97	3-OH	H	Ph	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	238-239
II-98	4-OH	H	H	H	H	1	S	4-OH	H	163-164
II-99	4-OH	H	H	H	H	1	SO	4-OH	H	220-221
II-100	4-OH	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	211-215
II-101	4-OH	H	H	H	H	1	S	H	H	
II-102	4-OH	H	H	H	H	1	SO	H	H	
II-103	4-OH	H	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	H	H	
II-104	4-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	S	4-OH	H	
II-105	4-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-106	4-OH	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-107	4-OH	H	Ph	H	H	1	S	4-OH	H	180-181
II-108	4-OH	H	Ph	H	H	1	SO	4-OH	H	215-217
II-109	4-OH	H	Ph	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	276-277
II-110	3-OH	H	(3-OH)Ph	H	H	1	S	4-OH	H	
II-111	3-OH	H	(3-OH)Ph	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-112	3-OH	H	(3-OH)Ph	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	

第2表(つづき)

化合物No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Z	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	融点
II-113	4-OH	H	(4-OH)Ph	H	H	1	S	4-OH	H	
II-114	4-OH	H	(4-OH)Ph	H	H	1	SO	4-OH	H	
II-115	4-OH	H	(4-OH)Ph	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	
II-116	2-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	164-167
II-117	4-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2-OH	H	H	H	1	S	4-OH	H	221-225
II-118	3-OCH <sub>3</sub>	H	Ph	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	205-208
II-119	4-OCH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	Ph	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	228-230
II-120	3-OH	H	c-Hexyl	H	H	1	S	4-OH	H	193-196
II-121	3-OH	H	c-Hexyl	H	H	1	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	240-243
II-122	2-OH	H	H	H	H	2	S	4-OH	H	134-139
II-123	2-OH	H	H	H	H	2	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	156-157
II-124	2-NO <sub>2</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	2	SO <sub>2</sub>	4-OH	H	130-132
II-125	2-OH	H	H	CH <sub>3</sub>	H	1	S	4-OH	H	166-171
II-126	2-OH	4-NO <sub>2</sub>	H	H	H	1	S	4-OH	H	232-233
II-127	2-OH	5-Cl	H	H	H	1	S	4-OH	H	185-186
II-128	2-OH	5-CH <sub>3</sub>	H	H	H	1	S	4-OH	H	174-176

本発明は発色性染料を使用する記録材料ならばどのような用途にも使用でき、例えば感熱記録材料または感圧複写材料等に利用することができる。

本発明を感熱記録紙に使用する場合には、既知の画像保存安定剤、顕色剤の使用法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物の微粒子および発色性染料の微粒子のそれぞれをポリビニルアルコールやセルロースなどの水溶性結合剤の水溶液中に分散された懸濁液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

発色性染料に対する一般式（I）で表される化合物の使用割合は、発色性染料 1 重量部に対して、一般式（I）で表される化合物が 1 ～ 10 重量部、好ましくは 1.5 ～ 5 重量部である。

本発明の記録材料の中には、発色性染料並びに、一般式（I）で表される化合物以外に公知の顕色剤、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ 1 種または 2 種以上含有させることができる。

これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば保護層等任意の層中に含有せしめてもよい。特に、発色層の上部および／または下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防止剤、光安定剤などを含有することができる。さらに、酸化防止剤、光安定剤は必要に応じマイクロカプセルに内包するかたちで、これらの層に含有させることができる。

本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使用し、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの 2 種以上を混合使用することができる。例えば赤色、青色、緑色の 3 原色の発色性染料または黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

これらの染料のうち、フルオラン系のものを例示すれば、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アラリノフルオラン、

3-ピペリジノ-6-メチル-7-アラリノフルオラン、

3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、

3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-(N, N'-ジベンジルアミノ)フルオラン、

3, 6-ドメトキシフルオラン

2, 4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル)アミノフルオラン等が挙げられる。

また、近赤外吸収染料としては、

3-(4-(4-(4-アニリノ)-アニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、

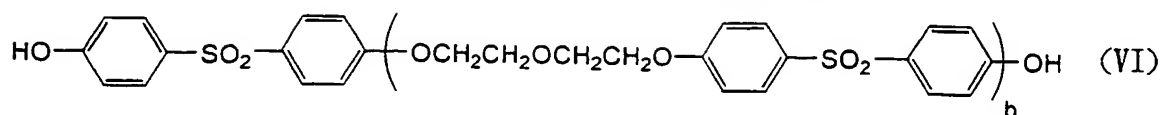
3, 3-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)ビニル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、

3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]等が挙げられる。

その他、3, 3-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリドなども挙げられる。

前記の顔色剤としては、ビスフェノールA、4, 4'-sec-ブチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2-ジメチル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、ペンタメチレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、2, 2-ジメチル-3, 3-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン等のビスフェノール化合物、安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-(2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ)サリチル酸などのサリチル酸類、サリチル酸亜鉛、ビス[4-(オクチルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸]亜鉛等のサリチル酸金属塩、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラプロモジフェニルスルホン等のヒドロキシスルホン類、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類、ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ヒドロキノン-モノベンジルエーテル、更にトリプロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメチルスルホン類、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類、テトラシアノキノジメタン類、2, 4-

ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリド、または式 (VI)、



(bは0～6までの整数)

で表わされるジフェニルスルホン架橋型化合物もしくはそれらの混合物等を挙げることができる。

画像安定剤としては、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、などのエポキシ基含有ジフェニルスルホン類、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-( $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ)-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げることができる。

増感剤としては例えば、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ベンズアミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(tert-ブチルフェノール)類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、1,2-ビス(フェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、2,3-ジ-m-トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4,4'-ジメチルビフェニル、m-ターフェニル、ジ- $\beta$ -ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、2,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、2,3,5,6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン等を挙げることができる。

填料としては、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタ



ン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメントなどが使用できる。特に本発明の記録材料ではアルカリ土類金属の塩が好ましい。さらに炭酸塩が好ましく、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが好適である。填料の使用割合は、発色染料1重量部に対して0.1~1.5重量部、好ましくは1~10重量部である。また、上記その他の填料を混合して使用することも可能である。

分散剤としては、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

酸化防止剤としては2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-プロピルメチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン等を挙げることができる。これらのうち2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-プロピルメチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタンは、本発明化合物の耐湿熱性の向上に有効な化合物であり、特に1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタンは優れた効果を有する。

減感剤としては脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等を挙げることができる。

粘着防止剤としてはステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を例示することができる。

光安定剤としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トリデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヘキサデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エ

チルオクチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-4'-  
 -(2"-プロピルオクチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-〔2'-  
 ヒドロキシ-4'--(2"-プロピルヘプチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾー  
 ル、2-〔2'-ヒドロキシ-4'--(2"-プロピルヘキシル) オキシフェニル] ベン  
 ゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-4'--(1"-エチルヘキシル) オ  
 キシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-4'--(1"-エチ  
 ルヘプチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-4'-  
 -(1'-エチルオクチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒ  
 ドロキシ-4'--(1"-プロピルオクチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、  
 2-〔2'-ヒドロキシ-4'--(1"-プロピルヘプチル) オキシフェニル] ベン  
 ゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-4'--(1"-プロピルヘキシル) オキ  
 シフェニル] ベンゾトリアゾール、ポリエチレングリコールとメチル-3-〔3-*t*  
*e r t*-ブチル-5-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフ  
 ェニル] プロピオネートとの縮合物などのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2'-  
 エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シ  
 アノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤、  
 ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、コハク酸-ビ  
 ス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) エステル、2-(3, 5-ジ  
 -*t e r t*-ブチル) マロン酸-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピ  
 ペリジル) エステルなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤などを挙げるこ  
 とができる。

蛍光染料としては、以下のものが例示できる。

4, 4'-ビス〔2-アニノ-4-(2-ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3,  
 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウ  
 ム塩

4, 4'-ビス〔2-アニノ-4-ビス(ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3,  
 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウ  
 ム塩

4, 4'-ビス〔2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3,

5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4-〔2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ〕-4'-〔2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-フェノキシアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-(p-メトキシカルボニルフェノキシ) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(p-スルホフェノキシ)-4-ビス(ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ホルマリニルアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ビス(ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2'-ジス

ルホン酸＝六ナトリウム塩

本発明の化合物を感圧複写紙に使用するには既知の画像保存安定剤、顕色剤あるいは増感剤を使用する場合と同様にして製造できる。例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作製する。また、顕色剤の分散液を紙に塗布して顕色剤シートを作製する。その際、本発明の化合物を画像保存安定剤として使用する場合には発色剤シートあるいは顕色剤シートのいずれの分散液中に分散して使用してもよい。このようにして作製された両シートを組合せて感圧複写紙が作製される。感圧複写紙としては、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを下面に塗布担持している上用紙と顕色剤（酸性物質）を上面に塗布担持している下用紙とからなるユニットでも、あるいはマイクロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布されているいわゆるセルフコンテンツペーパーであってもよい。

その際使用する顕色剤または本発明化合物と混合して使用する顕色剤としては従来既知のものが用いられ、例えば酸性白土、活性白土、アパタルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸錫、焼成カオリン、タルク等の無機酸性物質、蓚酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、スニアリン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、*p*-*tert*-ブチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3, 5-ジ-*tert*-ブチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3-フェニル-5-(2, 2-ジメチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-(2-メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシー-1-ベンジル-3-ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸、これら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属塩、*p*-フェニルフェノール-ホルマリン樹脂、*p*-ブチルフェノール-アセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顕色剤、これらフェノール樹脂系顕色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩との混合物等を挙げることができる。

発明を実施するための最良の形態：

次に、実施例を挙げて、本発明化合物を更に詳細に説明する。なお、以下に示す部

は重量基準である。

### 実施例 1

2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンの合成 (化合物 No. 1-4)

攪拌機、温度計を備えた 200 ml の 4 口フラスコに 4-メルカプトフェノール 10.0 g (79.4 mmol)、水酸化カリウム 5.3 g (80.4 mmol)、メタノール 100 ml を常温で添加した。水酸化カリウムが溶解したのを確認後、内温を 10℃ まで冷却し 2'-ヒドロキシフェナシルブロミド 16.9 g (78.6 mmol) を添加し、常温で 3 時間攪拌した。反応終了後、メチルイソブチルケトン (以下 MIBK) で抽出し、減圧下で MIBK を留去し、トルエンで再結晶して 2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン 19.0 g を得た。収率は 93%、融点は 139-141℃ であった。

### 実施例 2

2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトフェノンの合成 (化合物 No. 1-5)

攪拌機、温度計を備えた 100 ml の 4 口フラスコに 2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン 6.0 g (23.1 mmol)、酢酸 50 ml を常温で添加した。この溶液に 30% 過酸化水素水 2.8 g (24.7 mmol) を添加し、常温で 12 時間攪拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド 0.5 g を添加し、MIBK で抽出した。MIBK 層を数回水洗し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下で MIBK を留去し、酢酸エチルで再結晶して 2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトフェノン 4.5 g を得た。収率は 71%、融点は 166-167℃ であった。

### 実施例 3

2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノンの合成 (化合物 No. 1-6)

攪拌機、温度計を備えた100mlの4口フラスコに2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン6.0g(23.1mmol)、クロロホルム50mlを常温で添加した。この溶液に75%m-クロロ過安息香酸11.2g(48.5mmol)を常温で少量ずつ添加し、4時間攪拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5gを添加し、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でクロロホルムを留去し、トルエンで再結晶して2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン5.0gを得た。収率は74%、融点は143-146℃であった。

#### 実施例4

4'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンの合成(化合物No. I-106)

2'-ヒドロキシフェナシルブロミドを4'-ヒドロキシフェナシルブロミドに変えた以外は実施例1と同様に反応及び処理を行い、4'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン17.5gを得た。収率は86%、融点は194-197℃であった。

#### 実施例5

4'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトフェノン(化合物No. I-107)

2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを4'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンに変えた以外は実施例2と同様にして、4'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトフェノン4.8g得た。収率75%。融点:167-169℃、

#### 実施例6

4'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノンの合成(化合物No. I-108)

2'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを4'-

ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンに変えた以外は実施例3と同様にして、4-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン 5.4 gを得た。収率は80%、融点は212-214℃であった。

#### 実施例7

2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトアニリドの合成 (化合物No. II-1)

攪拌機、温度計を備えた100mlの4口フラスコに2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトアニリド6.0g (23.2mmol)、酢酸50mlを常温で添加した。この溶液に30%過酸化水素水2.8g (24.7mmol)を添加し、常温で12時間攪拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5gを添加し、MIBKで抽出した。MIBK層を数回水洗し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でMIBKを留去し、MIBKで再結晶して2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトアニリド 5.9gを得た。収率は93%、融点は208-210℃であった。

#### 実施例8

2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトアニリドの合成 (化合物No. II-2)

攪拌機、温度計を備えた100mlの4口フラスコに2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトアニリド6.0g (23.2mmol)、酢酸50mlを常温で添加した。この溶液に30%過酸化水素水5.6g (49.4mmol)を添加し、常温で4時間攪拌した後、100℃で5時間攪拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5gを添加し、MIBKで抽出した。MIBK層を数回水洗し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でMIBKを留去し、MIBKで再結晶して2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトアニリド 5.8gを得た。収率は86%、融点は188-189℃であった。

#### 実施例9 (感熱記録紙の作製)



## 染料分散液（A液）

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 16部

ポリビニルアルコール10%水溶液 84部

## 顕色剤分散液（B液）

4'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン（化合物No. I-108） 16部

ポリビニルアルコール10%水溶液 84部

## 填料分散液（C液）

炭酸カルシウム 27.8部

ポリビニルアルコール10%水溶液 26.2部

水 71部

塗布液は、A～C液の各組成の混合物をそれぞれサンドグライNDERで十分に摩砕して、A～C液の各成分の分散液を調整し、A液1重量部、B液2重量部、C液4重量部を混合して調整した。この塗布液をワイヤーロッド（No. 12）を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した（塗布量は乾燥重量で約5.5 g/m<sup>2</sup>）。

## 実施例10

実施例9の顕色剤の代りに3'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン（化合物No. I-60）を用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

## 実施例11

実施例9の顕色剤の代りに2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトアニリド（化合物No. II-2）を用いた以外は、実施例9と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

## 実施例12

実施例 9 の顕色剤の代りに 2'-ヒドロキシ- (4-ヒドロキシフェニルチオ) - 2-アセトアニリド (No. II-65) を用いた以外は、実施例 9 と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 13

実施例 9 の顕色剤の代りに 2- (4-ヒドロキシフェニルチオ) - (2'-ヒドロキシ-5'-クロロ) アセトアニリド (No. II-127) を用いた以外は、実施例 9 と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 14

実施例 9 の顕色剤の代りに 2-フェニルチオ-2'-ヒドロキシアセトアニリド (No. II-74) を用いた以外は、実施例 9 と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 1

実施例 9 の顕色剤の代りに 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例 9 と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 2

実施例 9 の顕色剤の代りに 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例 9 と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 3 (特許公報 2615073 号記載の化合物)

実施例 9 の顕色剤の代りに 2- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) アセトフェノンを用いた以外は、実施例 9 と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 4 (特開平 2-204091 号公報記載の化合物)

実施例 9 の顕色剤の代りに 3', 4'-ジヒドロキシ-2- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) アセトフェノンを用いた以外は、実施例 9 と同様にして本発明の感

熱記録材料を作成した。

比較例 5（特開平 4-217657 号記載の化合物）

実施例 9 の顕色剤の代りに 2-（4-ヒドロキシフェニルチオ）-アセトアニリドを用いた以外は、実施例 9 と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

試験例 1（発色感度の比較）

実施例 9～12、比較例 1～4 で作製した感熱記録紙について、感熱紙発色試験装置（大倉電気製 TH-PMD 型）を使用し、1 ドットあたり 0.38 mJ、0.50 mJ の条件で発色させその印字濃度をマクベス濃度計 RD-514 で測定した。その結果を第 3 表に示した。

第3表

《発色感度の評価結果》		
	エネルギー量	
	0.38mj/dot	0.50mj/dot
実施例9	0.36	0.82
実施例10	0.42	0.90
実施例11	0.36	0.90
実施例12	0.33	0.94
比較例1	0.85	1.19
比較例2	0.57	1.15
比較例3	0.88	1.19
比較例4	0.21	0.47

※数値はマクベス値を表す。

**試験例 2（耐湿熱性試験）**

実施例 9～14、比較例 1～5 で作製した感熱記録紙について、試験例 1 と同様にして発色させた。その飽和発色させた発色画像について恒温恒湿槽 GL-42 型（二葉科学製）中、50℃、湿度 80% の条件で耐湿熱性試験を行い、2、24 時間後の発色画像濃度を測定した。その結果を第 4 表に示した。

**試験例 3（耐光試験）**

実施例 9～14、比較例 1～5 で作製した感熱記録紙について、試験例 1 と同様にして発色させた。その発色画像について耐光試験機（スガ試験機（株）製、紫外線ロングライフフェードメーター FAL-5 型）を使用して耐光性試験を行い、48 時間後の発色画像濃度を測定した。その結果を第 4 表に示した。

第4表

《地肌及び画像の評価結果》

	地 肌			画 像				
	オリジナル	耐 湿 熱 性		オリジナル	耐 光 性			
		2hr	24hr		6hr	12hr	24hr	48hr
実施例9	0.05	0.05	0.05	1.13	1.10	1.06	1.03	0.95
					<98>	<94>	<91>	<85>
実施例10	0.06	0.07	0.07	1.12	1.14	1.09	1.06	0.90
					<102>	<97>	<94>	<80>
実施例11	0.05	0.05	0.05	1.17	1.11	0.98	0.91	0.74
					<95>	<83>	<78>	<63>
実施例12	0.07	0.06	0.06	1.32	1.29	1.26	1.33	1.35
					<98>	<95>	<101>	<102>
実施例13	0.06	0.06	0.06	1.23	1.20	1.21	1.13	1.07
					<98>	<98>	<92>	<87>
実施例14	0.05	0.05	0.05	0.58	0.65	0.57	0.55	0.48
					<112>	<98>	<95>	<83>
比較例1	0.08	0.07	0.07	1.26	1.08	0.60	0.29	0.14
					<86>	<48>	<23>	<11>
比較例2	0.10	0.10	0.10	1.25	1.19	1.08	0.96	0.76
					<96>	<87>	<76>	<61>
比較例3	0.11	0.16	0.18	1.22	1.23	1.11	1.00	0.59
					<101>	<91>	<82>	<48>
比較例4	0.09	0.09	0.09	1.06	1.03	0.96	0.82	0.72
					<97>	<91>	<77>	<68>
比較例5	0.04	0.04	0.05	1.25	1.23	1.14	1.07	0.89
					<98>	<91>	<85>	<72>

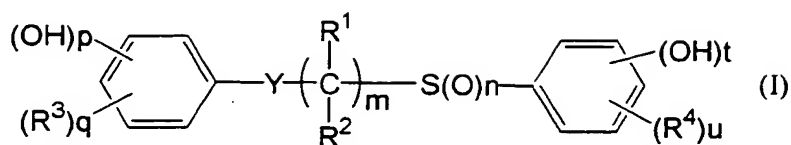
※ 数値はマクベス値を表し、< >内は画像残存率を表す。

産業上の利用可能性：

本発明のフェノール性化合物を顕色剤として用いた記録材料は、従来知られている記録材料よりも画像の保存安定性が向上し、発色の感度、地肌並びに画像の保存性に優れる記録材料を得ることができる。

## 請求の範囲

## 1. 一般式 (I)



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、水素原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキル基を表し、

$m$ は $1 \sim 6$ の整数を表し、

$n$ は $0 \sim 2$ の整数を表し、

$p$ 、 $t$ は $0 \sim 3$ の整数を表し、同時に $0$ になることはない。

$\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、ニトロ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキル基、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルコキシ基、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルコシカルボニル基、スルファモイル基、フェニルスルファモイル基、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキルスルファモイル基、ジ $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、フェニルカルバモイル基、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキルカルバモイル基、ジ $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキルカルバモイル基を表し、

$q$ 、 $u$ は $0 \sim 2$ の整数を表わし、

$q$ 、 $u$ が $2$ のとき、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、それぞれ相異なってもよく、

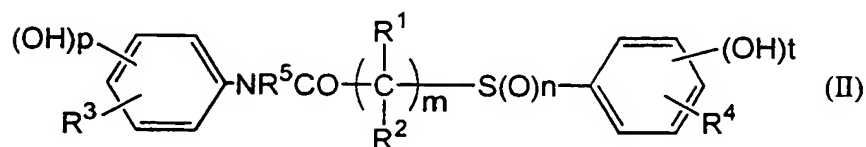
$\text{Y}$ は $\text{CO}$ または $\text{NR}^5\text{CO}$ を表し、

$\text{R}^5$ は水素原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表す。

ただし、 $\text{Y}$ が $\text{CO}$ のときは、 $p$ は $1$ であり、

また、 $p$ が $0$ で $\text{Y}$ が $\text{NR}^5\text{CO}$ のときは、 $n$ は $0$ でない。] で表わされるフェノール性化合物。

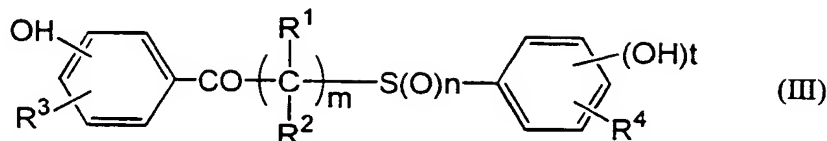
## 2. 一般式 (II)



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $t$ は前記と同じである。ただし

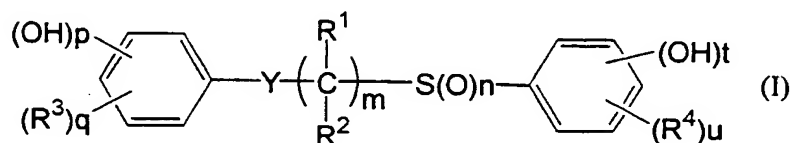
p、t が 0 である場合を除く。] で表わされるフェノール性化合物。

### 3. 一般式(III)



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $t$  は前記と同じである。ただし  $t$  が 0 である場合を除く。] で表わされるフェノール性化合物。

### 4. 発色性染料を含有する記録材料において、一般式 (I)



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、水素原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルキル基を表し、

$m$  は 1 ～ 6 の整数を表し、

$n$  は 0 ～ 2 の整数を表し、

$p$ 、 $t$  は 0 または 1 の整数を表し、同時に 0 になることはない。

$\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は、水素原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルキル基、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルコキシ基、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、フェニルスルファモイル基、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルキルスルファモイル基、ジ $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、フェニルカルバモイル基、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルキルカルバモイル基、ジ $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルキルカルバモイル基を表し、

$q$ 、 $u$  は 1 から 2 の整数を表わし、

$q$ 、 $u$  が 2 のとき、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は、それぞれ相異なってもよく、

$\text{Y}$  は  $\text{CO}$  または  $\text{NR}^5\text{CO}$  を表し、

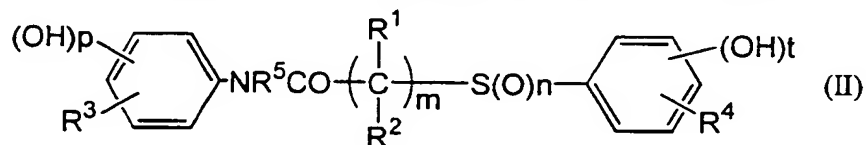
$\text{R}^5$  は水素原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$  アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表す。

ただし、 $\text{Y}$  が  $\text{CO}$  のときは、 $p$  は 1 であり、 $\text{R}^3$  は水酸基でなく、



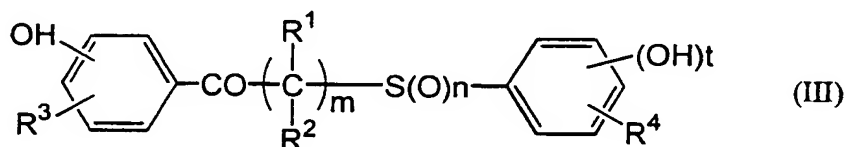
また、 $p$  が 0 で  $Y$  が  $\text{NR}^5\text{CO}$  のときは、 $n$  及び  $t$  は 0 でない。] で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料。

5. 発色性染料を含有する記録材料において、一般式(II)



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $t$  は前記と同じである。ただし  $p$ 、 $t$  が 0 である場合を除く。] で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料。

6. 発色性染料を含有する記録材料において、一般式(III)



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $t$  は前記と同じである。ただし  $t$  が 0 である場合を除く。] で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料。

**This Page Blank (uspto)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06892

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C317/22, C07C317/32, C07C317/46, C07C323/20, C07C323/29,  
C07C323/51, C07C317/24, C07C323/22,  
C09B67/20, B41M5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C317/22, C07C317/32, C07C317/46, C07C323/20, C07C323/29,  
C07C323/51, C07C317/24, C07C323/22,  
C09B67/20, B41M5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)  
WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-217657, A (Toyo Gosei Kogyo K.K.), 07 August, 1992 (07.08.92), Claims (Family: none)	1, 2, 4, 5
X	JP, 4-173775, A (Taisho Pharmaceutical Co., Ltd.), 22 June, 1992 (22.06.92), Claims (Family: none)	1, 2
X	EP, 190682, A2 (G. D. Searle & Co.), 13 August, 1986 (13.08.86), Claims & US, 5071876, A & JP, 61-197554, A	1, 2
A	WO, 92/07825, A1 (Taisho Pharmaceutical Co., Ltd.), 14 May, 1992 (14.05.92), Claims (Family: none)	1, 2
X	JP, 64-72891, A (Ricoh Company, Ltd.), 17 March, 1989 (17.03.89), Claims (Family: none)	1, 3, 4, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 December, 2000 (15.12.00)

Date of mailing of the international search report  
26 December, 2000 (26.12.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06892

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4988662, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 29 January, 1991 (29.01.91), Claims & JP, 2-29382, A	1,3,4,6
X	JP, 2-204091, A (Ricoh Company, Ltd.), 14 August, 1990 (14.08.90), Claims (Family: none)	1,3,4,6
X	JP, 3-293195, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 24 December, 1991 (24.12.91), Claims (Family: none)	1,3,4,6
X	US, 4075227, A (Eli Lilly and Company), 21 February, 1978 (21.02.78), compound in Formula (III) & JP, 52-53852, A	1,3
EX	WO, 00/28332, A1 (ATHEROGENICS, INC.), 18 May, 2000 (18.05.00), page 25, compound in the table (Family: none)	1,3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C317/22, C07C317/32, C07C317/46, C07C323/20,  
C07C323/29, C07C323/51, C07C317/24, C07C323/22,  
C09B67/20, B41M5/30

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C317/22, C07C317/32, C07C317/46, C07C323/20,  
C07C323/29, C07C323/51, C07C317/24, C07C323/22,  
C09B67/20, B41M5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)  
WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-217657, A (東洋合成工業株式会社) 7. 8月. 1992 (07. 08. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1、2、 4、5
X	JP, 4-173775, A (大正製薬株式会社) 22. 6月. 1992 (22. 06. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1、2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 12. 00

国際調査報告の発送日

26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関二丁目4番2号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 智

印

4H

8519

電話 03-3591-1101 内線 2442

**This Page Blank (uspto)**

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 190682, A2 (G.D.Searle&Co.) 13. 8月. 1986 (13. 08. 86) 特許請求の範囲 &US, 5071876, A &JP, 61-197554, A	1、2
A	WO, 92/07825, A1 (大正製薬株式会社) 14. 5月. 1992 (14. 05. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1、2
X	JP, 64-72891, A (株式会社リコー) 17. 3月. 1989 (17. 03. 89) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1、3、 4、6
X	US, 4988662, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) 29. 1月. 1991 (29. 01. 91) 特許請求の範囲 &JP, 2-29382, A	1、3、 4、6
X	JP, 2-204091, A (株式会社リコー) 14. 8月. 1990 (14. 08. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1、3、 4、6
X	JP, 3-293195, A (三菱製紙株式会社) 24. 12月. 1991 (24. 12. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1、3、 4、6
X	US, 4075227, A (Eli Lilly and Company) 21. 2月. 1978 (21. 02. 78) 一般式 (III) の化合物 &JP, 52-53852, A	1、3
EX	WO, 00/28332, A1 (ATHEROGENICS, INC.) 18. 5月. 2000 (18. 05. 00) 第25頁表中の化合物 (ファミリーなし)	1、3

**This Page Blank (uspto)**